

SÉRIE A, N° 2341
N° D'ORDRE :
3213

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ESTHER NICOLINI

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA VAPORISATION DE LIQUIDES
ORGANIQUES PURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 juin 1949 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS *Président.*

AUBERT } *Examineurs.*
LAFFITTE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1951

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **NICOLINI.**

Prénoms : **Esther, Renée.**

Date de la soutenance : 7 juin 1949.

Numéro d'ordre : 3213. *Série A, n° 2341.*

NICOLINI (Esther). — Recherches sur la vaporisation de liquides organiques purs. *Paris, Masson, 1951. In-8°, 50 p., 17 fig.*

Th. Sc. Phys. Paris, 1951. Série A, 2341, N° 3213.

NICOLINI (Esther). — Recherches sur la vaporisation de liquides organiques purs. *Paris, Masson, 1951. In-8°, 50 p., 17 fig.*

Th. Sc. Phys. Paris, 1951. Série A, 2341, N° 3213.

NICOLINI (Esther). — Recherches sur la vaporisation de liquides organiques purs. *Paris, Masson, 1951. In-8°, 50 p., 17 fig.*

Th. Sc. Phys. Paris, 1951. Série A, 2341, N° 3213.

NICOLINI (Esther). — Recherches sur la vaporisation de liquides organiques purs. *Paris, Masson, 1951. In-8°, 50 p., 17 fig.*

Th. Sc. Phys. Paris, 1951. Série A, 2341, N° 3213.

SÉRIE A, N° 2341
N° D'ORDRE :
3213

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ESTHER NICOLINI

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA VAPORISATION DE LIQUIDES
ORGANIQUES PURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 juin 1949 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS *Président.*
AUBERT } *Examineurs.*
LAFFITTE..... }

PARIS
MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

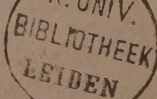
1951

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	MONNIER	Physiologie générale.
A. DENJOY	T Théorie des fonctions.	PIVETEAU	T Géologie.
L. LUTAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.	ROCARD	T Physique.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	H. CARTAN	T Mathématiques générales.
Robert LÉVY	T Physiologie comparée.	SCHAEFFER	T Physiologie des fonctions.
Henri VILLAT	T Mécanique des fluides et applications.	LAFFITTE	T Chimie (P. C. B.).
Ch. JACOB	T Géologie.	FAVARD	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
P. PASCAL	T Chimie générale.	COULOMB	T Physique du Globe.
Mme RAMART-LUCAS. T	Chimie organique.	M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.).
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.	A. CHRÉTIEN	Chimie (P. C. B.).
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale.	P. DRACH	Zoologie.
DE BROGLIE	T Théories physiques.	KASTLER	Physique.
JOB	T Chimie générale.	CHATELET	T Arithmétique et théorie des nombres.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	EPHROSSI	T Génétique.
COMBES	T Physiologie végétale.	WURMSER	T Biologie physico-chimique.
GARNIER	T Géométrie supérieure.	BAUER	T Chimie-Physique.
PÈRES	T Mécanique rationnelle.	RIVIÈRE	Géologie (P. C. B.).
HACKSPILL	T Chimie minérale.	GAUTHERET	Biologie Végétale (P.C.B.)
LAUGIER	T Physiologie générale.	LUCAS	Physique.
TOUSSAINT	T Technique aéronautique.	A. THOMAS	Evolution des êtres organisés.
M. CURIE	T Physique (P. C. B.).	ARNULF	Optique appliquée.
G. RIBAUD	T Hautes températures.	MAX MORAND	Physique.
CHAZY	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	SOLEILLET	Physique.
GROZE	T Physique théorique et Physique céleste.	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.
DUPONT	T Théories chimiques.	DANJON	T Astronomie.
VALIRON	T Calcul différentiel et calcul intégral.	FROMAGEOT	T Chimie Biologique.
BARRABÉ	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	LAPORTE	T Physique générale et Radioactivité.
VAVON	T Analyse et mesures chimiques.	JANET	Mathématiques générales.
G. DARMOIS	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PETIT	T Biologie maritime.
Jacques BOURCART. T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
AUBEL	T Chimie biologique.	GALLIEN	Biologie animale (P.C.B.).
M ^{me} JOLIOU-CURIE. T	Physique générale et Radio-activité.	EICHORN	Biologie végétale (P.C.B.).
PLANTEFOL	T Botanique.	DE CUGNAC	Biologie végétale (P.C.B.).
CABANNES	T Recherches physiques.	LAVAL	Physique (P.C.B.).
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés.	M ^{lle} CAUCHOIS	Chimie-physique.
PRÉVOST	T Chimie organique.	TRELLIER	Physique du Globe.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la géométrie.	AUDUBERT	Electrochimie.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	L'HÉRITIER	Génétique.
WYART	T Minéralogie.	GRIVET	T Radioélectricité.
TEISSIER	T Zoologie.	PONCIN	Mécanique des fluides.
MANGENOT	T Biologie végétale.	THIRY	T Mécanique appliquée.
P. AUGER	T Physique quantique et relativité.	DURREIL	Mathématiques générales.
		QUELET	Chimie (P. C. B.).
		CAGNIARD	Géophysique appliquée.
		CHAMPETIER	Chimie appliquée.
		CUVILLIER	Géologie structurale et géologie appliquée.
		JUNG	Pétrographie.
		TRILLAT	Physique (P. C. B.).
		WIEMANN	Chimie (P. C. B.).
		LICHNEROWICZ	Mathématiques.
		JACQUINOT	Physique (P. C. B.).
		VASSY	Physique de l'Atmosphère.
		DESTOUCHES	Théories physiques.

Secrétaire..... R. UNIV. CH. MONIER



A MES PARENTS

A MON MAÎTRE

MONSIEUR PAUL LAFFITTE

Professeur à la Sorbonne

RECHERCHES SUR LA VAPORISATION DE LIQUIDES ORGANIQUES PURS

Par E. R. NICOLINI

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, de mesurer des tensions de vapeur saturante et des densités de vapeur saturante. Ces deux caractéristiques nous ont permis de calculer les chaleurs latentes de vaporisation au moyen de la formule de Clapeyron.

Si les données bibliographiques sur les tensions de vapeur sont nombreuses bien que souvent divergentes, les données relatives aux densités de vapeur saturante sont rares. Il en est de même des chaleurs latentes de vaporisation dont on ne trouve, bien souvent, que la valeur se rapportant à la température d'ébullition normale. Or, pour certains buts pratiques et, en particulier, au point de vue du fonctionnement des moteurs, ce sont les chaleurs latentes se rapportant aux températures voisines de la température ordinaire qui sont les plus intéressantes. Même pour des composés organiques relativement simples, l'écart entre les résultats obtenus par différents auteurs est considérable. C'est ainsi que pour l'alcool éthylique à 0° C Swenson indique 239 cal./g. et Young 221 cal./g. Pour le benzène à la température d'ébullition Young donne 95,45 cal./g., Schiff 93,45 cal./g. (*Recueil de constantes physiques*, Gauthier-Villars. *Tables annuelles de constantes et données numériques*, Herman. Landolt Börnstein Tabellen).

Pourtant, ces constantes physiques présentent un grand intérêt pratique. Nous signalerons, ici, deux problèmes dont l'étude nécessite la connaissance des tensions de vapeur. C'est la prévention des incendies et explosions dus aux vapeurs combustibles et le phénomène de *vapor-lock*. Le premier problème suppose la détermination préalable des limites d'inflammabilité. Plus la tension de vapeur d'un hydrocarbure est forte et plus l'on risque d'avoir au-dessus de cet hydrocarbure un mélange gazeux, dont la composition se situe à l'intérieur du domaine d'inflammabilité. Ainsi les tensions de vapeur

du pentane, de l'hexane, de l'octane à 20° sont respectivement 42, 12 et 1 cm. de mercure. Or, les limites inférieures d'inflammabilité de ces corps correspondent à des pressions voisines de 1,2 ; 0,84 ; 0,76 cm. de Hg. Pour ces trois hydrocarbures, dès la température ordinaire, le mélange gazeux est susceptible de brûler. Pour le nonane, le décane et les hydrocarbures supérieurs à une température voisine de 20°, les risques d'incendie sont écartés, leurs tensions de vapeur étant trop faibles. On peut remarquer que pour les réservoirs d'avions en temps de guerre, il serait intéressant d'avoir des hydrocarbures à tension de vaporisation élevée, de façon que le mélange gazeux du réservoir ait une composition supérieure à la limite supérieure d'inflammabilité ; dans ce cas, les effets d'une balle explosive pénétrant le réservoir seraient annihilés.

Le phénomène de *vapor-lock* est lié aussi aux tensions de vapeur. Ce phénomène se produit lorsque l'essence qui arrive au carburateur contient une trop forte proportion de gaz et de vapeur. Les cylindres sont alors alimentés par une émulsion trop pauvre en gouttelettes et le moteur fonctionne mal. Les causes de ce phénomène sont multiples, mais il peut être provoqué par un commencement d'ébullition du liquide combustible, soit par augmentation de température, soit par diminution de pression. La pression atmosphérique diminuant avec l'altitude, lorsqu'un avion s'élève, l'essence peut entrer en ébullition.

Il est intéressant aussi de connaître les chaleurs latentes de vaporisation et les densités de vapeur. Si la chaleur latente de vaporisation est grande, la température du mélange pompé devient plus basse, sa densité augmente, et on a un meilleur remplissage des cylindres du moteur. Pour les réacteurs, le problème est autre, on a avantage à avoir des hydrocarbures à chaleurs latentes relativement peu élevées. En effet, le mélange combustible est envoyé dans des gaz chauds et les gouttelettes sont vaporisées par la chaleur fournie par les gaz et par la chaleur rayonnée par les parois. Si les gouttelettes liquides mettent trop de temps à se vaporiser, il peut y avoir craquage et dépôt de carbone.

La détermination expérimentale de ces données thermodynamiques est longue et délicate. Nous avons trouvé dans la bibliographie de nombreuses lois empiriques permettant d'atteindre ces valeurs, nous les avons appliquées et comparé les résultats qu'elles donnaient aux résultats que nous avons obtenus expérimentalement.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire du Professeur Laffitte et sous sa direction. Nous le remercions bien sincèrement et lui témoignons, ici, toute notre reconnaissance. Notre gratitude va aussi à M. Aubert, Maître de Conférences honoraire, qui a bien voulu s'intéresser à notre travail et nous fournir de précieux renseignements. Nous adressons également nos remerciements à M. le Professeur

E. Darmois qui a accepté de faire partie de notre Jury de thèse. Enfin, nous tenons à remercier la Direction de l'O. N. E. R. A., particulièrement M. Poincaré et M. Surugues, pour l'aide matérielle qui nous a été accordée et grâce à laquelle ces recherches ont pu être exécutées.

CHAPITRE PREMIER

TENSIONS DE VAPEUR

On peut ranger les méthodes utilisées pour l'étude des tensions de vapeur en deux groupes : méthode dynamique et méthode statique.

La méthode dynamique consiste à prendre la température d'ébullition du liquide, la pression dans l'appareil ébullioscopique étant maintenue constante. Cette méthode a l'avantage d'être simple, mais elle est peu précise, les erreurs provenant surtout de la surchauffe du liquide en ébullition et de la chaleur rayonnée par le système de chauffe sur le réservoir du thermomètre. De plus, elle demande une quantité importante de liquide :

La méthode statique consiste à mesurer la pression de vapeur d'un liquide enfermé dans une chambre barométrique maintenue à température constante. Elle est susceptible d'une grande précision et n'exige que des quantités relativement faibles de produit, ce qui est intéressant pour l'étude des hydrocarbures purs, dont le prix de revient est très élevé. La précaution essentielle à prendre avec cette méthode est de bien dégazer les liquides à étudier.

Comme nous voulions obtenir le maximum de précision et que nous ne disposions que de quantités très limitées de produits, nous avons adopté la méthode statique.

Nous avons alors le choix entre deux dispositifs. Dans le premier, la chambre barométrique est en communication directe avec un tube en U contenant du mercure et servant de manomètre, tout l'appareillage plongeant dans un bain thermostatique. Dans le second (fig. 1) à l'aide du robinet R on équilibre la pression de vapeur du liquide étudié par une rentrée d'air qui ramène le mercure au même niveau dans les deux branches du petit tube U, la pression est mesurée par

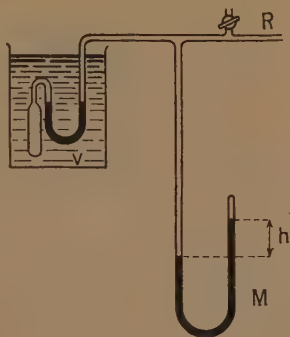


Fig. 1.

la dénivellation du manomètre M. Ce procédé permet d'opérer avec un thermostat de dimensions réduites, seul le tube U et l'ampoule A étant maintenus à température constante. Ce dispositif a été employé par Smith et Menzies (*J. Am. Chem. Soc.*, 1910, 32, 1412) en remplaçant le mercure du tube en U par le liquide à étudier.

Pour les corps susceptibles d'attaquer le mercure, le tube en U peut être remplacé par un manomètre de Ladenburg (F. M. G. Johnson, *Z. physik. Chem.*, 1908, 61, 458). Le manomètre est une spirale en verre dont les déformations, sous l'effet de la pression à mesurer, sont rendues visibles par la rotation d'un miroir solidaire. En laissant rentrer l'air dans la zone extérieure à la spirale, on ramène le miroir dans sa position primitive. A ce moment, la pression de l'air (qu'on mesure avec un manomètre à mercure) est égale à la pression du corps étudié.

Ces procédés représentent une grande simplification au point de vue du matériel; mais on est obligé de faire deux visées de plus qu'avec la méthode précédente, d'où des erreurs supplémentaires et, de plus, les pressions devant être exprimées en colonne de mercure à 0°, aucune correction précise ne peut être faite, le manomètre M étant hors du bain thermostatique.

La possibilité de construire un grand thermostat nous étant offerte, nous avons adopté le premier dispositif.

MÉTHODE ET APPAREIL

Nous avons conçu et construit l'appareil pour les mesures de tensions de vapeur de telle façon qu'il nous permette d'opérer :

- 1° avec des produits parfaitement dégazés,
- 2° sous un très bon vide.

Nous avons réalisé le premier point en distillant directement le liquide à étudier et le mercure dans l'appareil même.

La réalisation de la seconde condition nous a conduits à éliminer l'emploi du caoutchouc. Au seul endroit où il subsiste, nous avons mis un piège à air p (fig. 2) et ses inconvénients ont été annihilés. Nous avons été conduits aussi à remplacer les robinets par des étranglements que nous fermions au chalumeau.

En effet, tout l'appareil à tension de vapeur devait plonger dans le bain du thermostat et nous nous étions proposé de faire des mesures jusqu'à 70°-80° C. Or, à cette température, toutes les graisses à vide deviennent trop fluides et coulent. Nous ne disposions pas, à l'époque, de silicone et quand bien même nous en aurions disposé, il était peu recommandé de faire passer le mercure et le produit à étudier au travers d'un robinet enduit de cette graisse. Il restait l'emploi de robinets graphités. Nous avons fait des essais en employant des robi-

nets rodés très soigneusement, jamais nous n'avons pu faire un vide inférieur au $1/1\,000$ de millimètre de mercure et, de plus, ce vide ne se conservait pas. M. Schmitt (Recherche sur la vaporisation des carbures d'hydrogène, *Publ. Scient. et techn. du Ministère de l'Air*, 1934, n° 54) employait des robinets graphités à double garde de mercure. Nous ne nous sommes pas lancés dans cette voie qui demandait des robinets d'un genre spécial, dont la construction devait être particulièrement soignée pour qu'ils aient des chances d'être efficaces.

Il nous a semblé plus simple et plus sûr de supprimer les robinets et d'opérer comme nous l'avons fait.

1° DESCRIPTION ET REMPLISSAGE DE L'APPAREIL. — L'appareil est représenté par la figure 2. Les tubes ont 2 cm. de diamètre. Les rodages R_1

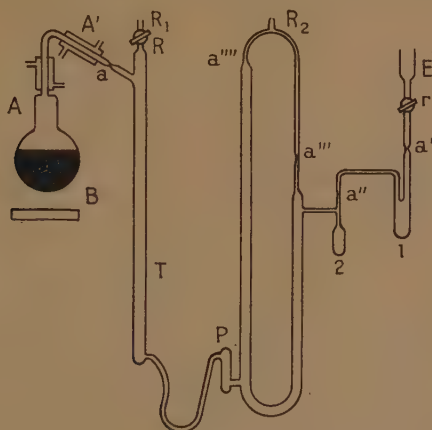


Fig. 2.

et R_2 sont reliés à l'appareil à vide. Le tube T, réservoir auxiliaire, permet, avant chaque lecture, de déplacer les deux ménisques de mercure dans le même sens, p est un piège à air. Le robinet r est un robinet graphité qui sert provisoirement pour le remplissage de l'appareil.

R est un robinet à vide graissé qu'on peut maintenir sans inconvénient au-dessus du bain thermostatique.

Le ballon B contient du mercure préalablement purifié par des lavages successifs avec des solutions de soude, d'acide nitrique, et par traitement avec une solution de cyanure de potassium, à laquelle on ajoute du bioxyde de sodium (*Chimie minérale*, Pascal, chapitre du mercure). Le mercure était ensuite distillé sous vide et introduit dans B.

Le remplissage de l'appareil s'effectue comme suit :

On fait le vide par R_1 et R_2 . Le vide n'atteint guère que le 1/1 000 de millimètre de mercure à cause du robinet graphité ; mais ce vide est suffisant pour dégazer le mercure. Lorsqu'on a atteint ce vide, on chauffe le ballon B, le réfrigérant A étant alimenté. Le mercure bout et se condense, les gaz dissous s'échappent. Au bout d'un quart d'heure, on arrête le réfrigérant A et on met en marche le réfrigérant A', le mercure tombe alors dans le tube réservoir. Lorsqu'on juge qu'il y a dans l'appareil une quantité de mercure suffisante, on ferme et coupe au chalumeau l'étranglement a . Durant l'opération, on a continué à faire le vide.

On verse ensuite le liquide à étudier dans l'entonnoir E ; on refroidit le premier réservoir (I) à l'aide d'air liquide, on ouvre le robinet, le liquide tombe et se solidifie. On a soin de laisser un peu de liquide en E de façon à ne pas faire de rentrée d'air. On coupe au chalumeau en a' . Le vide devient alors inférieur à 10^{-4} mm. Hg. On laisse réchauffer le réservoir (I) au fur et à mesure que le produit qu'il contient se liquéfie, des bulles de gaz s'échappent, on refroidit à nouveau et ainsi de suite jusqu'à ce que la liquéfaction ne s'accompagne plus de dégagement gazeux. Toujours sous vide, on fait alors distiller le liquide dans le réservoir n° 2 qu'on refroidit avec de l'air liquide, on ferme et coupe en a'' les deux réservoirs étant refroidis. On pompe durant un quart d'heure pour

parfaire le vide et il reste à fermer le robinet R et à couper en a''' et a'''' . On a alors l'appareil de la figure 3. Cet appareil est monté sur des tiges métalliques qui se fixent dans le thermostat. Derrière les deux branches du tube manométrique on pouvait glisser deux longues plaquettes de verre poli, pour faciliter les visées au cathétomètre.

2° APPAREILS ACCESSOIRES. — *Appareil à vide.* — Il est représenté par la figure 4. Le vide préliminaire est donné par une pompe à palette. Comme il est bon de n'envoyer dans cette pompe que des gaz dépourvus de vapeur d'eau, entre la trompe à vapeur de mercure et cette pompe, nous avons intercalé un ballon contenant de l'anhydride phosphorique ainsi qu'un autre ballon rempli de coton de verre destiné à arrêter les particules d'anhydride phosphorique qui pourraient être entraînées. La trompe à vapeur de mercure T est à deux étages et donne un vide inférieur à 10^{-4} mm. de Hg à condition de pomper suffisamment longtemps. Le vide est mesuré à la jauge de

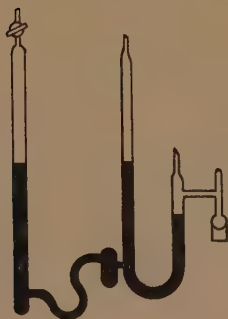


Fig. 3.

MacLeod J, dont le volume V est voisin de 250 cm^3 . Nous estimons que le vide est satisfaisant en opérant de la façon suivante : après avoir fait monter le mercure dans le tube A de quelques centimètres au-dessus de l'extrémité supérieure de l'appendice de la jauge en laissant rentrer l'air dans le réservoir, on fait redescendre celui-ci (en pompant à la trompe à eau l'air du réservoir), on constate alors que le mercure colle dans l'appendice.

p est un piège à huile,

C une canalisation qui permet de faire le vide préliminaire dans l'appareil sans passer par la trompe à mercure,

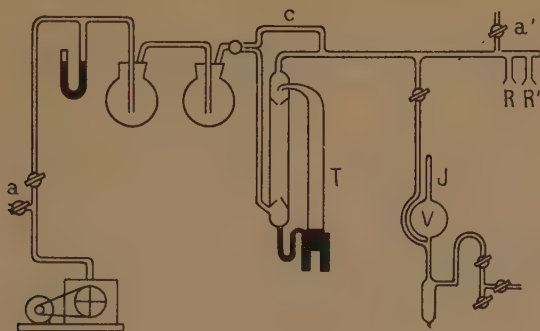


Fig. 4.

R et R' sont des rodages sur lesquels viennent se fixer les appareils à vider,

a et a' sont des rentrées d'air.

Nous estimions qu'un appareil était étanche si isolé de la pompe à vapeur de mercure le vide inférieur à 10^{-4} mm. Hg se conservait durant 5 minutes (le vide étant mesuré comme il a été dit plus haut).

THERMOSTAT. — Ce thermostat est constitué essentiellement par une cuve de 110 cm. de haut en duralumin, dont la section est un cercle de 36 cm. de diamètre coupé par les faces planes des glaces permettant les visées (fig. 5). Sa capacité est d'environ 80 litres. Il est calorifugé au maximum. Les deux glaces sont en verre sécurit de 7 mm. d'épaisseur, elles s'étendent sur toute la hauteur du thermostat, leur largeur est de 16 cm. Un cadre de serrage, également en duralumin, et fixé par des boulons, permet la fixation des glaces. L'écrasement de deux lamelles de caoutchouc placées de chaque côté de la glace assure l'étanchéité. Ce dispositif nous a donné entière satisfaction, nous avons toujours eu une étanchéité parfaite. Deux ampoules électriques coulissant le long d'une tringle fixée à la caisse calorifugeant le thermostat permettaient l'éclairage des ménisques.

Pour le chauffage, nous avons construit trois cannes chauffantes, deux de 1 000 watts et une de 300 watts. Leur hauteur est égale à celle du thermostat. Elles sont constituées par une résistance électrique enroulée sur un tube de silice (1 cm. de diamètre) le tout mis à l'intérieur d'un tube de laiton fermé à une extrémité; l'autre extrémité

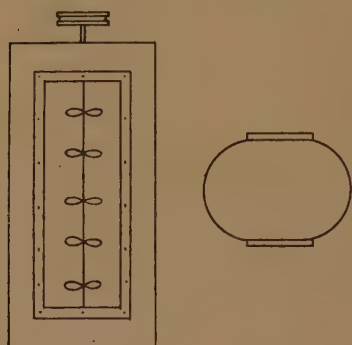


Fig. 5.

porte un bouchon en matière isolante qui laisse passer les connexions. Avec ces cannes, on peut monter de 5° en 1/4 d'heure. Les deux chauffe-eau de 1 000 watts peuvent être mis en série l'un avec l'autre et avec des rhéostats. Le chauffe-eau de 300 watts est commandé par le régulateur de température qui agit par l'intermédiaire d'un relais.

Régulateur de température. — Nous avons rejeté l'emploi du régulateur à toluène, à cause de sa grande inertie et nous avons employé un régulateur à mercure dont l'ampoule avait environ 70 cm. de longueur et 1,5 cm. de diamètre. Un réservoir et un robinet *r* permettent d'obtenir diverses températures (fig. 6). Les contacts électriques se font en A : pointe de tungstène soudée au pyrex et en B. Le contact B est mobile, il est en nickel et est constitué par une vis *V* pouvant progresser à l'intérieur d'un cône métallique qui repose, par son poids, sur les parois internes du rodage terminant le régulateur.

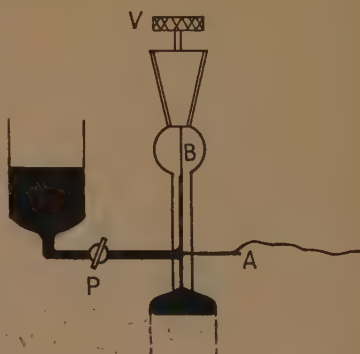


Fig. 6.

La température était mesurée par un thermomètre au 1/10 de degré dont nous avons vérifié le point 0 et le point 100.

Les variations de température du bain thermostatique n'ont jamais excédé le 1/20 de degré.

Ce régulateur actionnait un relais constitué par un électro-aimant attirant une clé basculante à mercure qui, à son tour, ouvrait ou fermait le circuit du chauffe-eau d'appoint.

L'agitation du bain était obtenue par un axe portant cinq hélices de 8 cm. de diamètre et entraîné au moyen de poulie et d'une courroie par un moteur de 1/15 CV.

CRYOSTAT. — Nous avons voulu, par la suite, élargir le domaine de nos mesures, et atteindre 0° C. Pour cela, nous avons placé le long des parois du thermostat un jeu de tuyaux de cuivre à l'intérieur desquels circulait un mélange réfrigérant eau-alcool éthylique. Ce mélange se refroidissait en passant dans une glacière contenant de la glace et du sel. La circulation en était assurée par une petite pompe à engrenages. Le bain du thermostat (eau + alcool) était maintenu à une température inférieure à 0° par cette source froide. Le chauffe-eau d'appoint et le régulateur stabilisaient alors la température à 0° C.

MESURE DES PRESSIONS

On opérait comme suit, la température du thermostat étant stabilisée, à l'aide du tube auxiliaire T on déplace les deux niveaux dans le même sens, on règle l'éclairage de façon à avoir un ménisque noir sur fond blanc et on vise au cathétomètre les deux niveaux en ayant soin de faire les lectures dans le même sens (de préférence en déplaçant la lunette du bas vers le haut).

Précision des mesures. — Le vernier du cathétomètre permet des visées au 1/100 de millimètre. La hauteur mesurée est donc, en apparence, connue à 2/100 ou 3/100 de millimètre près. Mais il faut tenir compte que les visées se font au travers de tubes et de glaces dont l'épaisseur n'est pas constante en chaque point. De plus, la hauteur mesurée doit être corrigée des erreurs provenant de la forme des ménisques, de la latitude et de l'altitude du lieu où l'on fait les mesures et de la dilatation du mercure.

Ayant pris des tubes d'assez gros diamètre (environ 2 cm.), la correction de ménisque est à peu près la même dans chaque branche, à condition d'avoir déplacé les ménisques dans le même sens avant chaque mesure. Nous négligerons donc leur différence.

La correction d'altitude est négligeable. La correction de latitude exprimée en hauteur de mercure est donnée par la formule :

$$\Delta h = 3.10^{-4} h.$$

Pour une colonne de 60 cm. elle est inférieure à 2/10 de millimètre.

On corrige la dilatation de la colonne de mercure par la relation :

$$h_0 = \frac{h}{1 + \alpha t}$$

α coefficient de dilatation cubique du mercure égal à :

$$1,8169 \cdot 10^{-4}.$$

Une autre cause d'erreur importante aux hautes températures est due à l'indétermination de la température. Par exemple, à 70° pour l'isooctane, la pression varie à peu près de 1 cm. par degré centigrade. Si le thermostat est réglé à 1/20 de degré près, il ne faut pas espérer avoir plus du 1/2 mm. de mercure comme précision.

Nous donnerons pour les résultats le chiffre des dixièmes de millimètre.

Liquides étudiés. — Les hydrocarbures provenaient de la Philips Petroleum Co, exception faite de l'isooctane. Quant aux deux acétals et formals, nous les avons préparés nous-mêmes.

Nous donnerons, au cours de leur étude, les caractéristiques que ces corps nous ont fournies : température d'ébullition, indice de réfraction (mesuré au réfractomètre Fery), en renvoyant pour les densités liquides à un chapitre spécial qui leur est réservé.

L'étude de chacun de ces corps demandait deux ou trois semaines (y compris la préparation et le remplissage de l'appareil).

Résultats des mesures.

1° TENSIONS DE VAPEUR DU PENTANE NORMAL $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$

Nous avons mesuré les tensions de vapeur du pentane pour comparer nos résultats à ceux obtenus précédemment.

Le pentane employé provenait de la Philips Petroleum Co.

C'était du pentane « Research grade ». La température d'ébullition était constante (mesurée avec un thermomètre au 1/10).

Nous avons trouvé comme température d'ébullition normale 36°1 C et comme indice de réfraction $n_D^{20} = 1,357$.

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau n° I.

TABLEAU I

Pressions de vapeur du pentane normal.

$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°
0	183,9	12	308,3	22	459,1
2	200,9	15	348,5	25	512,0
5	228,7	18	393,0	28	571,2
8	260,6	20	425	30	613,9
10	283,9				

Young (*Sc. Proc. R. Dub. Soc.*, N. S., 12, 374) donnait les valeurs suivantes pour :

$t = 0^{\circ}$	$p = 183,25$ mm. Hg
$t = 10^{\circ}$	$p = 281,8$ mm. Hg
$t = 20^{\circ}$	$p = 420,2$ mm. Hg
$t = 30^{\circ}$	$p = 610,9$ mm. Hg

Nos chiffres sont légèrement supérieurs à ceux trouvés par Young. Devant cet écart, nous avons recommencé entièrement les mesures en faisant un nouveau remplissage. Nous avons trouvé les mêmes résultats que précédemment, aux erreurs d'expérience près, c'est-à-dire à $1/10$ ou $2/10$ de millimètre près.

Il est à remarquer que les écarts vont en croissant avec la température, ils pourraient donc s'expliquer par une différence de pureté du produit étudié ou par un décalage systématique de l'échelle des températures. A ce fait, Young donnait comme température d'ébullition normale $36^{\circ}3 \text{ C}$.

2° TENSIONS DE VAPEUR DU MÉTHYLCYCLOHEXANE (C_6H_{11}) — CH_3

Cet hydrocarbure provenait de la même maison que le pentane, son degré de pureté « pure grade » était moindre. Néanmoins, la distillation des têtes et des queues ne se faisait qu'avec $1/10$ de degré d'écart. Nous avons opéré sur une fraction moyenne.

La température d'ébullition était $100^{\circ}6 \text{ C}$.

L'indice de réfraction $n_D^{20} = 1,423$.

Les résultats trouvés sont notés dans le tableau II.

TABLEAU II

Pressions de vapeur du méthylcyclohexane.

$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°
0	12,4	25	46,5	50	137,9
5	16,4	30	58,8	55	167,3
10	21,6	35	73,7	60	200,7
15	28,1	40	91,9	65	241,6
20	36,5	45	113,1	70	286,6

3^o TENSIONS DE VAPEUR DE L'ISOOCTANE (2.2.4. TRIMÉTHYLPENTANE)

L'isooctane que nous avons employé était de l'isooctane étalon provenant des usines de Ludwigshafen.

Comme température d'ébullition, nous avons obtenu :

99°5 C sous 766 mm. Hg à 0°

et comme indices de réfraction :

$$n_D^{20} = 1,392$$

$$n_D^{25} = 1,389$$

$$n_D^{30} = 1,386$$

$$n_D^{35} = 1,384$$

TABLEAU III

Pressions de vapeur de l'isooctane.

$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°
23,40	47,9	40,60	102,2	58,15	200,9
29,70	63,6	43,40	114,3	60,60	219,4
31,30	68,1	46,10	127,2	63,20	241,1
33,40	74,8	48,35	138,7	65,25	258,7
35,10	80,7	50,65	151,6	67,00	274,9
37,25	88,5	52,10	160,5	70,70	311,9
38,85	94,8	55,35	180,9	75,00	358,7

C. P. Smyth, W. N. Stroops (*J. Ann. Chem.*, 1928, 50, 1883) donnent $n_D^{20} = 1,3916$.

4° TENSIONS DE VAPEUR DU 2.2 DIMÉTHYLBUTANE $(\text{CH}_3)_3 - \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5$

Ce carbure provenait également de la Philips Petroleum Co. Les caractéristiques étaient les suivantes :

Température d'ébullition : 49°9 C sous 760 mm. Hg à 0°.

Indices de réfraction :

$$n_D^{15} = 1,370 \quad n_D^{20} = 1,367 \quad n_D^{25} = 1,364$$

Pour les tensions de vapeur, nous avons trouvé les résultats portés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Tensions de vapeur du 2.2.diméthylbutane.

$t^\circ \text{ C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^\circ \text{ C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^\circ \text{ C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°
0	110,3	18	242,9	32	414,1
2	121,3	20	263,2	35	461,2
5	138,7	22	284,9	38	512,8
8	159,0	25	319,3	40	550,3
10	173,6	28	357,0	42	589,5
12	184,6	30	384,5	45	650,1
15	213,9				

5° TENSIONS DE VAPEUR DE L'OXYDE DIISOPROPYLIQUE



Ce produit nous a été fourni par la Shell.

Il avait une température d'ébullition comprise entre 68°5 et 68°6 sous 761 mm. Hg à 0° et comme indices de réfraction :

$t^\circ \text{ C}$	n_D
—	—
25	1,366
30	1,363
35	1,360

Les valeurs trouvées pour les tensions de vapeur sont consignées dans le tableau V.

TABLEAU V

$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°
0	44,3	25	150,7	45	340
5	57,7	30	186,7	50	407,9
10	74,5	35	229,9	55	486,2
15	95,1	40	281,5	60	575,5
20	120,7				

6° TENSIONS DE VAPEUR DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE



Nous avons préparé ce corps en mettant en contact 262 g. d'alcool éthylique à 95° et 125 g. d'acétaldéhyde en présence de $2,5 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique, le tout refroidi par de la glace et du sel. On faisait ensuite passer ce mélange goutte à goutte sur une colonne de chlorure de calcium anhydre (200 g.). Le liquide recueilli dans un récipient plongeant dans un mélange réfrigérant est décanté et neutralisé par du carbonate de soude puis soumis à la distillation.

On obtenait de $77^{\circ}5$ à 78° l'azéotrope acétal-alcool (température d'ébullition $78^{\circ}2$).

De 102° à 105° l'acétal éthylique brut. Après avoir laissé pendant 24 heures cet acétal en contact avec du sodium filé, on le distillait quatre fois sur du sodium.

L'acétal obtenu avait comme température d'ébullition $103^{\circ}6 \text{ C}$ sous 760 mm. de mercure.

Son indice de réfraction était $n_D^{22} = 1,3812$.

Les tensions de vapeur obtenues sont portées dans le tableau n° VI.

TABLEAU VI

Tensions de vapeur de l'acétal diéthylique.

$t^{\circ}\text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ}\text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ}\text{C}$	p mm. Hg à 0°
0	7,9	25	34,1	50	112,6
5	10,9	30	44,0	55	138,2
10	14,7	35	56,5	60	168,8
15	19,7	40	71,9	65	205,6
20	26,1	45	90,5	70	248,4

Pour température d'ébullition J. Beduwe donne : $103^{\circ}6$ (*Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1925, 34, 41).

Comme valeurs des tensions de vapeur, nous avons trouvé les données bibliographiques à 21° : 21,7 mm. Hg, à $37^{\circ}1$: 62 mm. Hg, à $50^{\circ}5$: 120,8 mm. Hg pour un produit dont la température d'ébullition normale est $102^{\circ}2$ (*Kahlbaum Siedetemperatur und Druck*, 90).

7° TENSIONS DE VAPEUR DE L'ACÉTAL DIMÉTHYLIQUE



Nous avons employé pour préparer ce corps une méthode identique à celle qui nous a servi pour l'acétal diéthylique.

On utilisait 250 cm³ d'alcool pour 170 cm³ d'acétaldéhyde (quantités correspondant à la réaction théorique) et environ 2 cm³ d'acide chlorhydrique.

Le mélange ayant ruisselé sur du chlorure de calcium, on le distillait. De $55^{\circ}7$ à $62^{\circ}5$ on obtenait l'azéotrope acétal-alcool. De $62^{\circ}5$ à $65^{\circ}5$, l'acétal en excès auquel on faisait subir les mêmes purifications qu'à l'acétal éthylique.

Nous avons obtenu un corps qui avait comme température d'ébullition normale $64^{\circ}3$, et comme indice de réfraction $n_D^{21} = 1,3670$.

La mesure des tensions de vapeur a donné les résultats suivants (tableau VII).

TABLEAU VII
Tensions de vapeur de l'acétal diméthylque.

$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°
0	50,3	25	171,2	45	387
5	65,4	30	212,2	50	464,4
10	84,4	35	261,3	55	553,5
15	107,9	40	320	60	655,2
20	136,8				

8° TENSIONS DE VAPEUR DU FORMAL DIMÉTHYLIQUE $\text{CH}_2 - (\text{OCH}_3)_2$

Préparation. — On chauffe à reflux 300 g. de trioxyméthylène avec 640 g. d'alcool méthylique (proportion théorique pour la réaction de formation du formal) et 1 o/o d'acide sulfurique concentré. Quand le trioxyméthylène a disparu en grande partie, on filtre pour en éliminer les dernières traces (elles donneraient des quantités importantes de formol lors de la distillation). On distille ensuite en présence du catalyseur. On recueille de 41° à 53° le mélange des deux azéotropes formal-alcool, formal-eau. On traite ensuite ces azéotropes par de l'eau oxygénée à 3 o/o en présence de soude (élimination du formol sous forme de formate de soude). Ces mélanges azéotropiques neutralisés sont mis en présence de chlorure de calcium anhydre puis de sodium filé. On distille ensuite trois fois sur sodium.

La température d'ébullition sous 766,6 mm. de mercure à 0° était de $42^{\circ}55 \text{ C}$.

L'indice de réfraction $n_D^{15} = 1,3561$.

Max Ghysels (*Bull. Soc. Chim. Belg.*, 33, 57 à 66) donne comme température d'ébullition normale : $42^{\circ}3$ et comme indice de réfraction $n_D^{16} = 1,3553$.

Les résultats obtenus pour les tensions de vapeur du formal méthylique figurent dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII
Tensions de vapeur du formal diméthylque.

$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°
0	130,7	15	261,5	30	483,5
5	166,0	20	325,1	35	584,5
10	209,4	25	397,8		

9° TENSIONS DE VAPEUR DU FORMAL DIÉTHYLIQUE $\text{CH}_2 - (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Préparation. — La préparation de ce corps est analogue à celle du formal méthylique. On emploie 300 g. de trioxyméthylène pour 1 200 cm³ d'alcool éthylique.

La distillation du mélange ayant réagi donne :

à 73°₂ l'azéotrope ternaire eau-alcool-formal,

à 75°₂ l'azéotrope formal-eau,

à 74°₂ l'azéotrope formal-alcool.

On recueille tous ces azéotropes (qui contiennent 50 o/o d'eau environ) et on les traite plusieurs fois de suite par du chlorure de calcium anhydre. On distille et on recueille la fraction passant de 86° à 88°. On laisse séjourner sur du sodium, en le renouvelant et on distille trois fois sur ce métal.

Le corps obtenu a une température d'ébullition corrigée de 87°₉ C et des indices de réfraction de $n_D^{17} = 1,3759$ et $n_D^{21} = 1,3742$.

Max Ghysels (*Bull. Soc. Chim. Belg.*, 33, 57 à 66) donne comme température d'ébullition normale 87°₅ et comme indice de réfraction $n_D^{17,5} = 1,3748$.

Le tableau IX donne les tensions de vapeur de ce corps.

TABLEAU IX

Tensions de vapeur du formal diéthylique.

$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°
0	17,7	30	85,1	55	244,6
5	23,5	35	106,8	60	295,0
10	31,0	40	133,5	65	353,7
15	40,6	45	164,7	70	420,8
20	52,7	50	201,1	75	499,0
25	67,1				

Les courbes donnant les tensions de vapeur de tous ces corps sont numérotées de 1 à 9 (fig. 7).

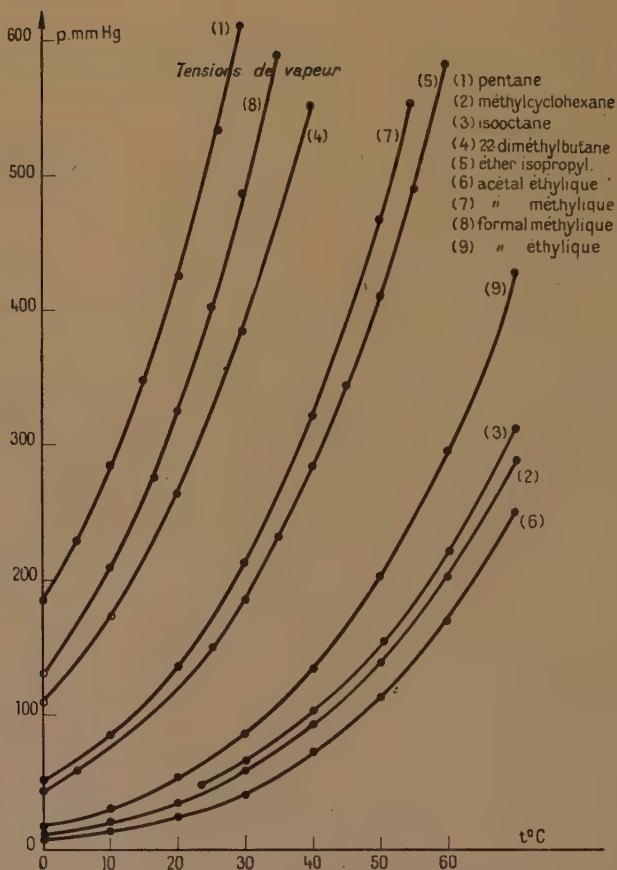


Fig. 7.

Formules empiriques donnant les tensions de vapeur en fonction d'un certain nombre de paramètres.

Le but que visent ces lois empiriques est de permettre à l'aide de trois, de deux, et voire même d'une donnée (pression en fonction de la température) de déterminer la pression de vapeur saturante à une température quelconque. Ceci revient, soit à donner une formule empirique représentative de $p = f(t)$, soit à comparer les tensions de vapeur de la substance étudiée à la courbe connue $p = \varphi(t)$ d'une autre substance prise comme corps de référence.

I. — FORMULE D'ANTOINE

[Antoine. — Tensions de vapeur. Nouvelle relation entre les tensions et les températures (*C. R. Ac. Sc.*, 1888, 107, 681, 778 et 830)].

Elle nécessite la connaissance de trois données numériques.

En effet, elle s'écrit :

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{t + C}.$$

p : tension de vapeur.

t^0 : température correspondant à la pression p .

A, B, C sont des constantes pour un corps donné et dépendent des valeurs de t choisies pour les déterminer.

L'écart entre les valeurs données par cette formule et les résultats expérimentaux est voisin de 0,5 mm. de mercure.

Pour le pentane avec les données suivantes :

$$t_1 = 0 \quad p_1 = 18,39 \quad t_2 = 15 \quad p_2 = 34,85 \quad t_3 = 30 \quad p_3 = 61,39$$

on obtient la relation :

$$\log_{10} p = 5,8457 - \frac{1\,065,1997}{t + 232,52}.$$

p en centimètres de mercure.

Pour le méthylcyclohexane : la formule d'Antoine est :

$$\log_{10} p = 5,82335 - \frac{1\,284,02}{t + 224,09}$$

en déterminant les coefficients pour $t = 0^\circ$, $t = 35^\circ$ et $t = 70^\circ$.

Pour l'isooctane : en partant des données relatives aux températures :

$$t_1 = 23^{\circ}4 \quad t_2 = 48^{\circ}35 \quad t_3 = 75^{\circ}$$

on obtient la relation :

$$\log_{10} p = 6,0558 - \frac{1\,428,1044}{t + 242,28} \quad p \text{ en cm. Hg.}$$

Pour le 2.2.diméthylbutane : les points correspondant aux températures :

$$t_1 = 0^{\circ} \quad t_2 = 20^{\circ} \quad t_3 = 30^{\circ}$$

donnent la relation :

$$\log_{10} p = 5,62653 - \frac{1\,020,516}{t + 222,62}.$$

Pour l'éther isopropylique, nous avons obtenu la relation :

$$\log_{10} p = 5,76854 - \frac{1\,106,2030}{t + 215,97}.$$

Les coefficients numériques étant déterminés pour les températures 0°, 30°, 60°.

Pour l'acétal diéthylique, la formule d'Antoine est :

$$\log_{10} p = 5,95254 - \frac{1\,289,8774}{t + 213,03}$$

en déterminant les coefficients pour les points 0°, 35°, 70°.

Pour l'acétal diméthylique :

$$\log_{10} p = 5,84321 - \frac{1\,114,3476}{t + 216,73}$$

en calculant les coefficients pour les points 0°, 30°, 60°.

Pour le formal diméthylique : on obtient la relation :

$$\log_{10} p = 5,70825 - \frac{973,8191}{t + 212,07}$$

pour des valeurs de t prises égales à 0°, 20° et 35°.

Le formal diéthylique fournit la relation :

$$\log_{10} p = 6,05161 - \frac{1\,307,0958}{t + 225,22}$$

pour les points $t = 0^\circ$, $t = 35^\circ$, $t = 70^\circ$.

A l'aide de ces formules nous avons calculé les pressions de vapeur des liquides à différentes températures : les écarts avec les valeurs expérimentales sont voisins de 0,5 mm. de Hg.

RÈGLES DES INVERSES DES TEMPÉRATURES : RÈGLE DE COX

[*Ind. Eng. Chem.*, 1923, 15, 592]

Elle nécessite la connaissance de deux points $p = f(t)$ de la substance étudiée et la connaissance de la fonction $p = \varphi(t)$ du corps de comparaison.

La substance de comparaison doit présenter des analogies chimiques avec la substance étudiée. Nous avons comparé les hydrocarbures à l'hexane normal, l'éther isopropylique à l'éther ordinaire et les formals et acétals à l'acétal diméthylique.

Cette loi s'énonce ainsi :

Soient T et θ les températures absolues pour lesquelles les corps

purs S et Σ ont la même tension de vapeur saturante. Les inverses de T et θ sont liés entre eux par une relation linéaire :

$$\frac{1}{\theta} = a \frac{1}{T} + b.$$

La courbe représentative de $\frac{1}{\theta}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ doit donc être une droite.

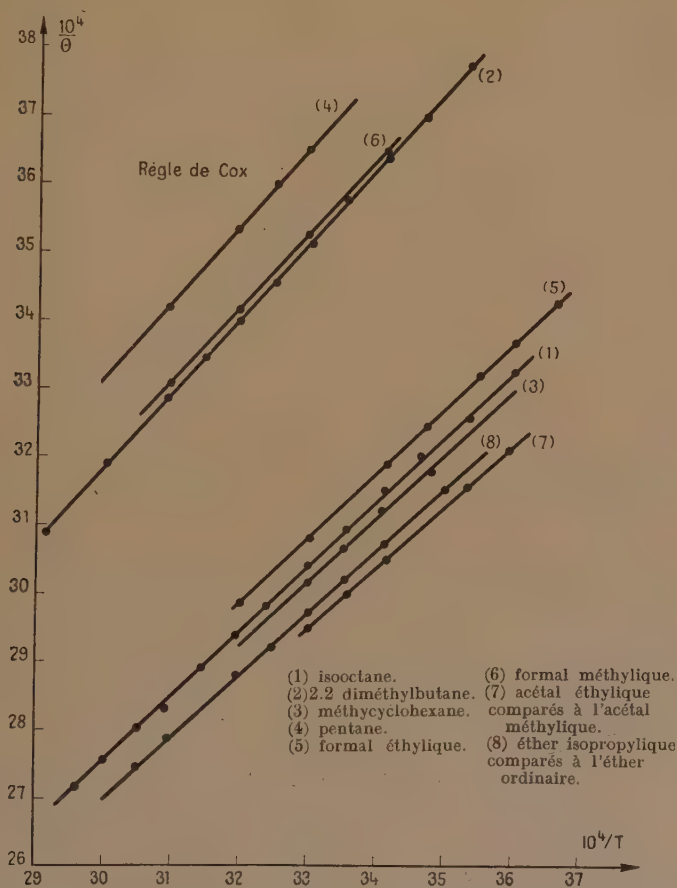


Fig. 8.

Les courbes de la figure 8 montrent qu'on a effectivement des droites comme courbes représentatives de $\frac{1}{\theta}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Servons-nous de ces droites pour calculer quelques valeurs de tensions de vapeur. Par exemple pour le pentane à 15° l'expérience donne $p = 18,39$ cm. Hg et la droite de Cox : 18,28 cm. Hg.

Pour le méthylcyclohexane p expérimental à 35° est égal à 7,37 cm. Hg et la valeur donnée par le graphique : 7,31 cm. Hg.

Pour l'éther isopropylique la pression expérimentale à 30° est 18,67 cm. Hg, la courbe donne 18,78 cm. Hg. Pour le formal diméthylique p expérimental à 15° est égal à 26,15 cm. Hg et p graphique à 26,27 cm. Hg.

Pour obtenir les pressions de vapeur de l'hexane en fonction de la température ou *vice versa*, nous nous sommes servis de la formule :

$$\log_{10} p = 5,99203 - \frac{1235,31}{231,56 + t}$$

donnée par Schmitt (ouvrage déjà cité).

La règle de Cox permet donc d'avoir les pressions de vapeur à 1 ou 2 mm. de mercure près.

RÈGLE DE DUHRING

[*Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie*,
1878, 70, Leipzig]

Soient T et θ les températures pour lesquelles deux systèmes S et Σ ont la même tension de vapeur. On peut écrire la relation :

$$\theta = TM + N.$$

La courbe représentant θ en fonction de T est donc une droite.

T étant la température relative au corps de comparaison.

θ étant la température relative au corps étudié.

Ces températures T et θ ont déjà été calculées précédemment pour la vérification de la règle de Cox, elles nous serviront aussi pour vérifier la règle de Ramsay-Young.

Les courbes de la figure 9 montrent qu'on a effectivement des droites. Les échelles sont en degrés centigrades.

A l'aide de ces courbes, calculons quelques valeurs de la pression en fonction de la température pour les comparer aux résultats expérimentaux.

Pour le pentane la droite de Duhring donne une pression de 18,58 cm. Hg, l'expérience donnait 18,39 cm. Hg.

Pour l'isooctane, la droite donne pour 30° une pression de 6,55 cm. Hg, l'expérience donnait 6,57 cm. Hg.

Pour l'acétal diéthylique à 35° la pression expérimentale était 5,65 cm. Hg, la pression donnée par la courbe : 5,69 cm. Hg. Nous

avons fait d'autres vérifications et la règle de Duhring nous a donné les pressions de vapeur avec une approximation sensiblement égale à celle de la règle de Cox.

L'application de ces règles nécessite, outre la connaissance de la fonction $p=f(t)$ pour le corps de référence, la connaissance de

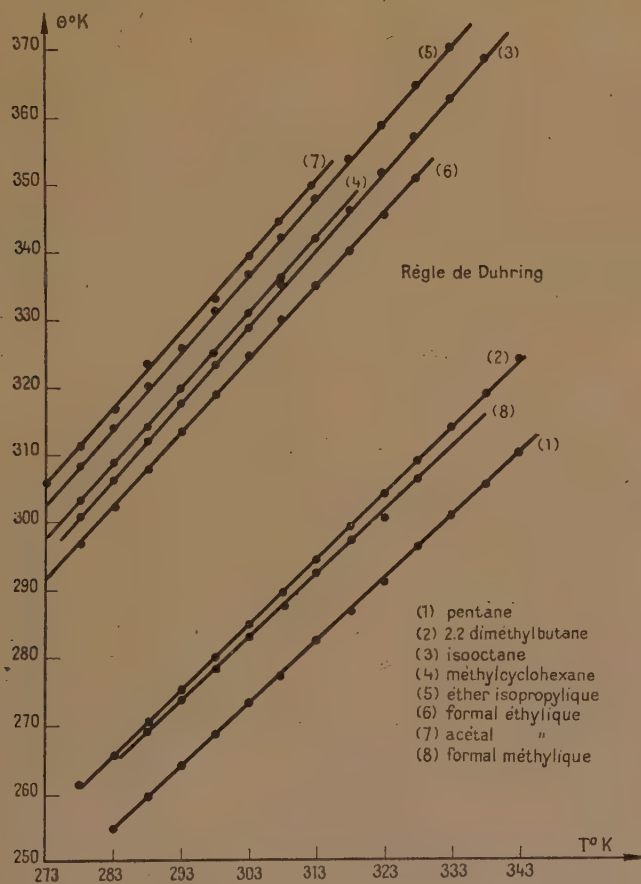


Fig. 9.

deux valeurs p_1 et p_2 correspondant aux températures t_1 et t_2 pour le corps étudié.

On a essayé de réduire ces valeurs à une seule. Ceci présenterait un grand intérêt : en effet, il suffirait de connaître la température d'ébullition d'un corps dans les conditions normales pour en déduire sa pression à n'importe quelle température.

D'après Carr et Murphy, les droites de Duhring relatives à des carbures normaux passent toutes par le même point d'abscisse et d'ordonnée -353°C (température fictive) à condition de prendre comme corps de comparaison l'hexane.

Nous avons trouvé algébriquement que la droite de Duhring relative au pentane coupait la bissectrice des axes (droite de Duhring relative à l'hexane) au point -355°C .

Il n'en est plus de même s'il s'agit de carbures à chaîne ramifiée, ainsi la droite de Duhring relative au méthylcyclohexane coupe la bissectrice des axes à -170°C , celle de l'isooctane à -180°C .

Pour le 2.2.diméthylbutane, la droite de Duhring est très peu inclinée sur la bissectrice aussi suivant les points choisis, nous avons trouvé une intersection variant entre les points -885°C et 282°C .

De même, les droites de Duhring relatives aux formal diéthylique, acétal diéthylique et formal diméthylique comparés à l'acétal méthylique n'ont pas de point commun, la première coupe la bissectrice des axes à -194°C , la seconde à -300°C , la troisième à -269°C .

RÈGLE DE RAMSAY YOUNG

[*Ann. Chim. et Phys.*, 1905 [8] 4, 145]

La règle de Ramsay Young permet elle aussi d'avoir la pression à n'importe quelle température lorsque l'on connaît la pression à une température déterminée.

Elle s'énonce ainsi :

Le rapport des températures absolues T et θ correspondant à une même pression de vapeur pour les deux systèmes S et Σ reste constant quelle que soit la pression.

On compare les carbures à l'hexane normal et l'éther isopropylique à l'éther ordinaire et les formals et acétals à l'acétal méthylique.

La courbe donnant θ en fonction de T est donc une droite passant par l'origine.

Nous avons trouvé pour le rapport $\frac{\theta}{T}$ les valeurs suivantes :

Pour le pentane :

Pression cm. Hg	T° K hexane	$\theta^{\circ}\text{K}$ pentane	θ/T
15,04	248	268,7	0,9016
33,53	318	287	0,9025
67,06	338	305,5	0,9038

Pour le méthylcyclohexane :

Pression cm. Hg	T° K hexane	θ° K méthylcyclohexane	θ/T
4,54	273	297,4	1,0893
15,04	298	325,3	1,0916
27,74	313	342	1,0926

Pour l'isooctane :

Pression cm. Hg	T° K hexane	θ° K isooctane	θ/T
4,54	273	295,3	1,082
27,74	313	340,3	1,087
78,64	343	374,0	1,090

Pour le 2.2.diméthylbutane :

T° K hexane	θ° K 2.2.diméthylbutane	θ/T
273	257,7	0,944
308	289,5	0,940
343	323,9	0,944

Pour l'éther isopropylique :

Pression cm. Hg	T° K éther ordinaire	θ° K éther isopropylique	θ/T
29,22	283	314,1	1,1099
108,8	318	353,4	1,1113
228,8	343	381,5	1,1122

Pour le formal diéthylique :

Pression cm. Hg	T° K acétal méthylique	θ° K formal diéthylique	θ/T
5,03	273	292,1	1,0699
21,22	303	324,4	1,0706
55,35	328	351,2	1,0707

Pour l'acétal diéthylique :

Pression cm. Hg	T° K acétal méthylique	θ° K acétal diéthylique	θ/T
5,03	273	305,6	1,1194
17,12	298	333,3	1,1184
26,13	308	344,4	1,1182

Pour le formal méthylique :

Pression cm. Hg	T° K acétal méthylique	θ° K formal méthylique	θ/T
10,79	288	269,3	0,9351
32	313	292,6	0,9348
55,35	328	306,5	0,9344

Pour les formals, acétals et éther isopropylique, le rapport $\frac{\theta}{T}$ est constant à 1/1 000 près. Pour les hydrocarbures que nous avons étudiés le rapport n'est constant qu'à 1/100 près.

EN RÉSUMÉ. — 1° Si l'on connaît trois valeurs de p en fonction de la température, la formule d'Antoine permet la connaissance de la pression à n'importe quelle température avec une erreur voisine de 0,5 mm. Hg pour un intervalle de 100°.

2° Si l'on connaît deux valeurs de p en fonction de la température et la fonction $p = f(t)$ d'un corps présentant des analogies chimiques avec le corps étudié, les règles de Cox et de Duhring donnent la pression avec une erreur moyenne de 1 à 2 mm. de mercure.

3° Si l'on dispose d'une seule donnée $p = f(t)$, on peut, pour les hydrocarbures, espérer obtenir les autres pressions avec une erreur relative de 1/100. La précision peut être meilleure pour des corps appartenant à une même fonction chimique et comparés entre eux. C'est le cas des formals et acétals.

On trouvera de plus amples détails concernant ces lois dans l'ouvrage de M. Aubert « Sur les tensions de vapeur des corps purs » (*Annales des Mines et Carburants*, 3^e livraison, 1944).

CHAPITRE II

DENSITÉS DE VAPEUR SATURANTE

I. — TRAVAUX PRÉCÉDENTS

Nous voulions connaître pour chaque température la valeur de la densité de vapeur saturante.

Il n'était pas question d'employer la méthode de Meyer ou celle de Dumas. Ces deux méthodes ne permettant pas d'opérer dans des conditions bien déterminées de température, malgré les perfectionnements qu'on leur a apportés (*Gazz. Chim. It.*, 1919, 49, 1112).

Il restait soit l'emploi d'une balance à densité de vapeur, soit l'emploi d'un procédé hygrométrique, soit l'emploi d'une méthode donnant le poids de la phase vapeur par différence entre le poids total de produit employé et le poids de la phase liquide.

Il existe de nombreux modèles de balance à densité de vapeur. Signalons celle employée par J. H. Simons (*Ind. Eng. Chem.*, 1938, 10, 587).

Nous n'avons essayé que les deux derniers procédés qui nécessitaient un matériel relativement simple.

II. — ESSAIS PRÉLIMINAIRES. MÉTHODE HYGROMÉTRIQUE

Il n'est pas possible d'employer pour les corps organiques un hygromètre du genre de celui d'Alluard. En effet, les liquides organiques ont des tensions superficielles trop faibles et la condensation de ces corps sur une paroi froide ne donne pas lieu à un dépôt de gouttelettes. On obtient un film liquide et l'hygromètre ne se ternit pas. La détermination du point de rosée dans ces conditions est rendue très difficile aussi M. Tessier (*Annales des Mines*, 1944-1945) a été conduit à employer un hygromètre électrique. Nous nous sommes servis de ses indications pour faire nos essais.

Nous avons réalisé un hygromètre constitué par un tube en pyrex portant deux anneaux rodés distants l'un de l'autre de $1/2$ cm. (fig. 10). Ces deux anneaux recouverts de graphite constituaient deux électrodes qu'on mettait en série avec une source de tension et une lampe à néon. La lampe à néon provenait de la maison Mazda et fonctionnait en régime normal sous 65 volts. L'allumage avait lieu dès 42 volts. On réglait la source de tension de façon à avoir l'allumage de la lampe au moment de la condensation, la résistance électrique du circuit diminuant lors du dépôt liquide entre les deux électrodes.

Nous nous sommes servis comme source de tension de boîtes d'alimentation de T. S. F. (redresseur stabilisateur) nous permettant d'appliquer jusqu'à 1500 volts.

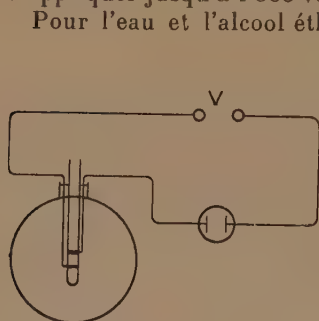


Fig. 10.

Pour l'eau et l'alcool éthylique, nous avons obtenu des résultats satisfaisants. Avec 120 volts comme tension, la lampe s'allumait au moment de la condensation. Lorsque nous avons voulu faire les essais avec des hydrocarbures, il nous a été impossible d'obtenir un résultat positif. Nous avons augmenté la tension jusqu'à 1500 volts et là, qu'il y eût condensation ou non, un arc électrique s'établissait entre les deux électrodes.

Les hydrocarbures étant de très bons diélectriques, nous avons abandonné ce procédé.

III. — DISPOSITIF EMPLOYÉ

C'est celui qui vient à l'esprit lorsqu'on cherche un moyen pour mesurer les densités de vapeur : introduire dans un volume préalablement vidé d'air une masse connue m de liquide ; une partie de ce liquide se vaporise. Soit v le volume du produit resté à l'état liquide si d est la densité de ce liquide, la densité de vapeur δ sera fournie par la relation :

$$m = V\delta + vd.$$

Il est donc nécessaire de connaître les densités liquides. Si l'on emploie un deuxième appareil identique au premier, on pourra écrire :

$$m' = V'\delta + v'd.$$

On aura alors un système de deux équations à deux inconnues et

l'on pourra avoir simultanément les densités de vapeur et les densités liquides à chaque température. L'examen des solutions du système à deux inconnues montre que les conditions imposées à V et v pour avoir δ avec précision sont contraires à celles imposées pour avoir d avec précision. Nous avons donc mesuré d par une autre méthode. Le deuxième appareil nous servant de vérification.

Un dispositif analogue a été employé par J. H. Simons et H. L. Ritter (*Rev. of Scient. Instr.*, 1945, 16). Pour mesurer v on rassemble le liquide dans un tube étroit gradué en volume qu'on maintient à une température inférieure à celle des autres parties de l'appareil.

La réalisation la plus simple est représentée par la figure 11 ; mais nous avons voulu utiliser le thermostat qui nous a servi pour les

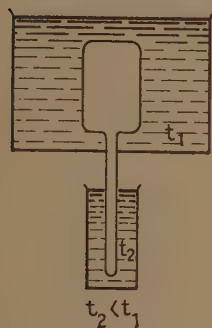


Fig. 11.

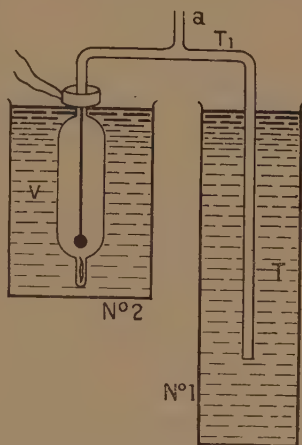


Fig. 12.

tensions de vapeur et nous avons construit l'appareil de la façon suivante (fig. 12).

Pour que la température s'établisse mieux dans les volumes V nous leur avons donné une forme allongée. Les récipients V jaugés par pesées avaient environ l'un 800 cm³, l'autre 900 cm³ avec un diamètre voisin de 7 cm. Dans ces conditions, l'équilibre de température était réalisé en moins d'une demi-heure. Les ampoules contenant le liquide étaient cassées à même ce récipient à l'aide d'un petit marteau à longue tige manœuvré par une bobine électromagnétique. Les ampoules reposaient sur une petite pelote de fil de nickel à l'intérieur d'un appendice. Les tubes T avaient environ 4 mm. de diamètre et étaient gradués en centième de centimètre cube. Préalablement, nous en avions vérifié le calibrage en promenant à l'intérieur une colonne de mercure dont la longueur devait rester constante. Les tubes T_1 de jonction constituaient des volumes nuisibles, nous avons

avantage à réduire au minimum leur diamètre. Pourtant ces tubes ne devaient pas freiner les échanges entre T et V. Nous les avons pris de 6 mm. de diamètre. Dans ces conditions, leurs volumes étaient voisins de 10 cm³. Ces tubes étaient chauffés par une résistance électrique enroulée aussi régulièrement que possible, calorifugés, et un thermo-couple chromel alu-mel donnait leur température.

Ce dispositif nous a obligés à construire un deuxième thermostat pour maintenir à température constante les volumes V. Ce thermostat était de forme cylindrique de 40 cm. de diamètre et de 40 cm. de haut. Deux chauffe-eau de 500 watts et un de 200 watts permettaient l'obtention d'une température et la stabilisation à une température donnée. Le régulateur à mercure était identique à celui décrit précédemment mais avec une ampoule moins longue et légèrement plus large.

IV. — PRÉPARATION DES MESURES

Préparation des ampoules. — Les ampoules devaient pouvoir se casser très facilement tout en étant étanches. Nous leur avons donné la forme représentée par la figure 13.



Le petit marteau tapait sur l'extrémité B alors que l'ampoule reposait sur la pointe A qui servait au remplissage. Celui-ci se faisait à l'aide d'un petit entonnoir terminé par une pointe très effilée pénétrant dans l'ampoule. Pour fermer l'ampoule, on la maintenait dans un mélange de glace et sel et l'on fermait au chalumeau. Une pesée avant et après remplissage donnait le poids m de liquide contenu dans l'ampoule.

Préparation de l'appareil. — On introduisait une ampoule dans le récipient V, on soudait ce récipient au reste de l'appareil. Lorsqu'un bon vide était atteint, on fermait au chalumeau en a . En chauffant le thermostat n° 2, le liquide distillait dans le tube T : l'appareil était alors prêt pour les mesures.

Fig. 13.

V. — MESURES

Nous commençons par chauffer le thermostat n° 2 contenant le récipient V. Une fois ce thermostat réglé à la température t_2 (5° au-dessus de la température choisie pour la mesure) nous attendions un quart d'heure. Ensuite, nous réglions la température du tube-jonction 5° au-dessus de la température du thermostat n° 2. Nous faisons monter la température du thermostat n° 1 jusqu'à la température

choisie. Lorsque l'équilibre était établi, on visait les niveaux au cathétomètre. L'équilibre était assez long à atteindre : environ 2 heures.

VI. — CORRECTIONS

La vapeur devait être à la même température que le liquide. Or, notre méthode nous oblige à faire les mesures avec une vapeur maintenue à 5° au-dessus de la température de la phase liquide dans le récipient V, et à 10° au-dessus dans le tube de jonction. Nous avons fait les corrections avec la formule $V_v = V_0 (1 + \alpha t)$.

La correction pour la dilatation des récipients est négligeable, la température maximum employée étant 75°.

La correction pour le volume du ménisque a été faite à partir d'une formule donnant ce volume en fonction de la tension superficielle du carbure, de la différence de densité entre le liquide et sa vapeur, et du rayon du tube.

Les densités de vapeur sont obtenues au moins à 1/200 près dans les cas les plus défavorables (faible densité).

DENSITÉS LIQUIDES

Le procédé que nous avons choisi pour les mesures de densités de vapeur nous obligeait à déterminer préalablement les densités liquides à différentes températures des corps étudiés.

Les densités qui interviennent dans la formule :

$$m = dv + \delta v$$

sont les densités qui correspondent à l'équilibre liquide-vapeur.

Nous avons mesuré les densités liquides à la pression ordinaire, alors que nous aurions dû le faire à la pression de vapeur saturante correspondant à chaque température ; mais les liquides étant très peu compressibles et les températures auxquelles nous opérons étant relativement faibles, nous n'avons introduit de la sorte qu'une erreur négligeable.

Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une balance densimétrique du genre de Collot. En vue de ces déterminations, nous avons fait modifier une balance de précision à division micrométrique. Le plongeur en pyrex avait un volume voisin de 10 cm³.

On introduisait l'hydrocarbure chaud dans un Dewar de 100 cm³ de forme allongée. Les mesures étaient faites en laissant refroidir le Dewar. Les échanges de température étaient suffisamment lents pour permettre les mesures qui d'ailleurs étaient très rapides grâce à la division micrométrique de la balance.

Pour les températures inférieures à la température ordinaire, on refroidissait préalablement l'hydrocarbure dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, et on laissait réchauffer. La température était lue au 1/10 de degré. Pour les températures un peu élevées, il était nécessaire de faire des corrections de colonne émergente. Les pesées étant au milligramme près les erreurs portaient surtout sur la lecture de la température.

RÉSULTATS DES MESURES

Nous avons obtenu les chiffres suivants (la dernière décimale étant à 2 ou 3 unités près).

Pour l'isooctane :

$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$
0	0,7077	30	0,6842	60	0,6599
10	0,7001	40	0,676	70	0,6505
20	0,6915	50	0,6674		

Pour le 2.2.diméthylbutane :

$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$
0	0,6673	20	0,6497	35	0,6356
10	0,6583	25	0,6451	40	0,6309
15	0,6543	30	0,6406	45	0,6264

Pour l'éther isopropylique :

$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$
0	0,7443	25	0,7184	45	0,6973
5	0,7394	30	0,7134	50	0,6915
10	0,7342	35	0,7078	55	0,6866
15	0,7296	40	0,7025	60	0,6814
20	0,7241				

Pour le formal diéthylique :

<i>t° C</i>	<i>d g./cm³</i>	<i>t° C</i>	<i>d g./cm³</i>	<i>t° C</i>	<i>d g./cm³</i>
0	0,8499	25	0,8247	45	0,8025
5	0,8455	30	0,8194	50	0,7971
10	0,8403	35	0,8137	55	0,7917
15	0,8350	40	0,8082	60	0,7859
20	0,8296				

Pour le formal diméthylique :

<i>t° C</i>	<i>d g./cm³</i>	<i>t° C</i>	<i>d g./cm³</i>	<i>t° C</i>	<i>d g./cm³</i>
0	0,8858	15	0,8669	30	0,8481
5	0,8796	20	0,8605	35	0,8414
10	0,8733	25	0,8546		

DENSITÉS DE VAPEUR SATURANTE

I. — *Isooctane.*

Nous avons obtenu pour l'isooctane les densités de vapeur suivantes en grammes par litre.

<i>t° C</i>	<i>δ g./litre</i>	<i>t° C</i>	<i>δ g./litre</i>	<i>t° C</i>	<i>δ g./litre</i>
18	0,250	38	0,562	58	1,128
22	0,297	42	0,648	62	1,289
26	0,350	46	0,753	66	1,472
30	0,406	50	0,868	70	1,673
34	0,478	54	0,989		

II. — *2.2.diméthylbutane.*

Les valeurs obtenues pour les densités de vapeur sont notées dans le tableau suivant :

t° C	δ g./litre	t° C	δ g./litre	t° C	δ g./litre
0	0,581	15	1,045	30	1,804
2	0,620	18	1,174	32	1,934
5	0,705	20	1,264	35	2,139
8	0,800	22	1,358	38	2,366
10	0,864	25	1,508	40	2,524
12	0,932	28	1,678	42	2,685

III. — *Ether isopropylique.*

La mesure des densités de vapeur pour l'éther isopropylique nous a fourni les valeurs :

t° C	δ g./litre	t° C	δ g./litre	t° C	δ g./litre
20	0,694	35	1,230	50	2,113
22	0,747	38	1,379	52	2,253
25	0,837	40	1,487	55	2,478
28	0,947	42	1,599	58	2,722
30	1,021	45	1,777	60	2,960
32	1,101	48	1,977		

IV. — *Formal diéthylique.*

t° C	δ g./litre	t° C	δ g./litre	t° C	δ g./litre
0	0,127	30	0,494	55	1,298
5	0,161	35	0,613	60	1,535
10	0,201	40	0,752	65	1,813
20	0,324	45	0,909	70	2,122
25	0,404	50	1,087		

V. — *Formal diméthylique.*

t° C	δ g./litre	t° C	δ g./litre	t° C	δ g./litre
0	0,595	15	1,139	30	2,000
5	0,755	20	1,393	35	2,390
10	0,932	25	1,673	40	2,827

Les données bibliographiques concernant les densités de vapeur étant très peu nombreuses, on est souvent conduit à calculer ces densités. On se sert généralement de l'équation d'état des gaz parfaite à

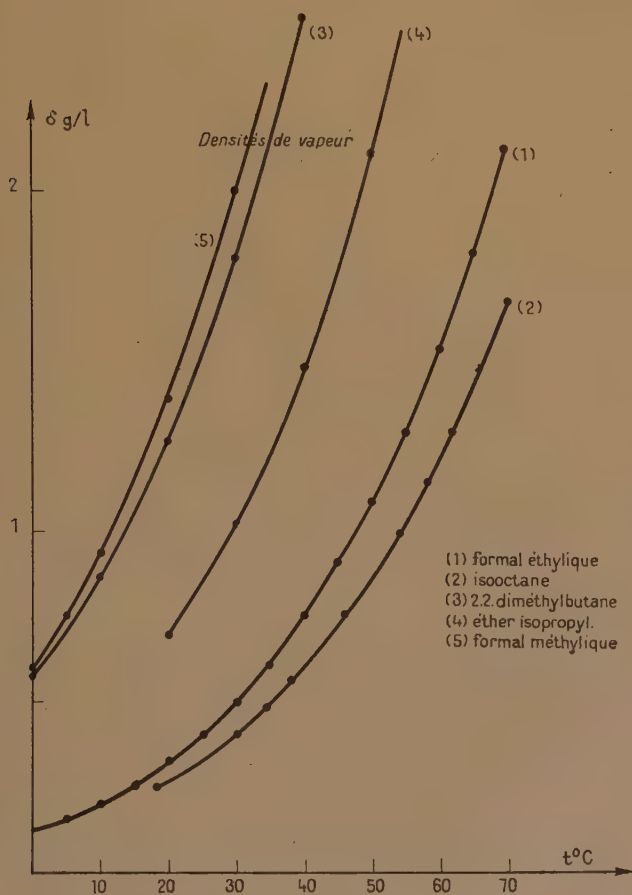


Fig. 14.

cause de sa simplicité. En employant cette équation, on trouve des densités de vapeur trop faibles, à $1/20$ près environ, par exemple : pour l'isooctane à 50° on trouve $0,836$ g./litre au lieu de $0,868$ g./litre à 70° , $1,617$ g./litre au lieu de $1,673$ g./litre. Pour le 2.2. diméthylbutane à 20° l'expérience donne $1,264$ g./litre et la loi $1,237$ g./litre. De même pour l'éther isopropylique la densité calculée à 20° est

0,673 g./litre alors que la valeur expérimentale est 0,694 g./litre, pour le formal éthylique à 0° expérimentalement on obtient 0,127 g./litre et par le calcul 0,108 g./litre. A 30° la densité de vapeur du formal méthylique est 2,000 g./litre, la loi fournit une valeur de 1,943 g./litre.

Les courbes de la figure 14 donnent les densités de vapeur de ces différents corps.

CHAPITRE III

CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION

Nous avons calculé les chaleurs latentes de vaporisation à l'aide de la formule de Clapeyron :

$$L_T = \frac{T}{J} \left(\frac{dp}{dt} \right)_T (u' - u).$$

T : température absolue.

J : équivalent mécanique de la calorie.

$\frac{dp}{dt}$: dérivée de la pression par rapport à la température.

u' : volume spécifique de la vapeur.

u : volume spécifique du liquide.

Le volume spécifique du liquide aux températures auxquelles nous opérons est négligeable devant celui de la vapeur.

u' est égal à $1/\delta$, δ étant la densité de vapeur que nous avons mesurée précédemment.

Il reste à calculer $\frac{dp}{dt}$ pour les différentes températures.

Il semble simple, *a priori*, d'établir une relation $p = f(t)$ et de prendre la dérivée. Nous avons vu que la formule d'Antoine :

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{t + C}$$

donne les pressions en fonction de la température avec une bonne approximation. Le problème semble donc résolu. Mais examinons de plus près les calculs.

Pour deux températures voisines T_1 et T_2 nous obtenons les valeurs expérimentales de la pression $(p_1)_e$ et $(p_2)_e$ qui peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} (p_1)_e &= (p_1)_r + \varepsilon_1 \\ (p_2)_e &= (p_2)_r + \varepsilon_2 \end{aligned}$$

$(p_1)_r$ et $(p_2)_r$ étant les valeurs réelles des pressions, la dérivée obtenue sera limite de :

$$\frac{(p_1)_e - (p_2)_e}{T_1 - T_2} = \limite \frac{(p_1)_r - (p_2)_r}{T_1 - T_2} + \limite \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T_1 - T_2}$$

ou :

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_e = \left(\frac{dp}{dt}\right)_r + \limite \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T_1 - T_2} \text{ pour } T_1 \rightarrow T_2;$$

or, quand $T_1 - T_2$ tend vers 0 le rapport $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T_1 - T_2}$ peut prendre une valeur finie non négligeable.

Aussi, nous avons opéré de la façon suivante. Pour avoir par exemple $\frac{dp}{dt}$ à 10^0 nous calculions p à $10^0.5$ et p à $9^0.5$ et nous prenions

la différence $p_{10,5} - p_{9,5}$ comme $\frac{dp}{dt}$ à 10^0 .

Les différentes valeurs de p étaient calculées à l'aide de la formule d'Antoine.

Nous calculions les coefficients A, B, C de cette formule pour 0^0 , 10^0 , 20^0 , nous déterminions $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ à 0^0 , $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ à 10^0 et $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ à 20^0 .

Ensuite, nous calculions A, B, C pour 10^0 , 20^0 , 30^0 , nous avions ainsi $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ à 10^0 , à 20^0 et à 30^0 et ainsi de suite.

Comme valeur de $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ nous adoptions la moyenne des valeurs obtenues.

PRÉCISION DES MESURES

Les densités de vapeur sont connues à $1/200$ près dans les cas les plus défavorables (faible densité donc basses températures). Les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ sont moins bien connues pour les basses pressions (corps peu volatils et températures peu élevées) la précision n'est que du $1/50$. Aux plus hautes températures la pression variant plus rapidement la précision sur $\frac{dp}{dt}$ devient meilleure. On peut considérer que pour les températures voisines de 0^0 et pour les corps étudiés les moins volatils la chaleur latente de vaporisation est donnée à 2 cal./g. près alors que pour les températures les plus élevées, elles sont données à 0,5 cal./g. près.

RÉSULTATS OBTENUS

I. — Isooctane.

Chaleurs latentes de vaporisation de l'isooctane.

$t^{\circ}\text{C}$	L cal./g.	$t^{\circ}\text{C}$	L cal./g.
20	68,3	50	67,2
30	68,1	60	67,1
40	68,0	70	66,7

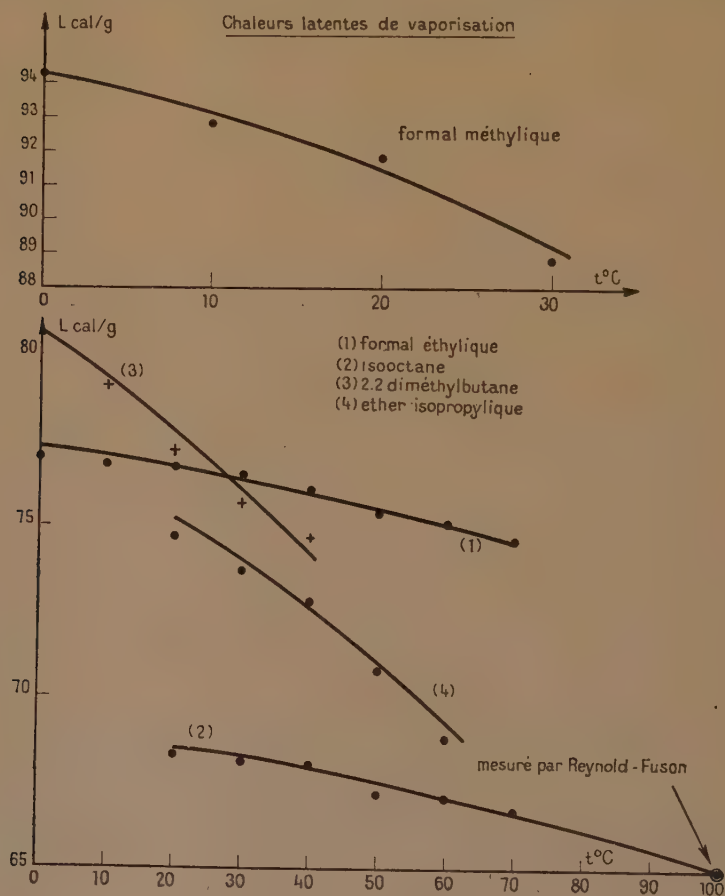


Fig. 15.

Reynold-Foson C. H. Mc Keever par une méthode calorimétrique a obtenu pour la température d'ébullition 65 cal./g., valeur qui sur la courbe n° 2 s'aligne avec nos résultats (fig. 15).

II. — 2.2.diméthylbutane.

Chaleurs latentes de vaporisation du 2.2.diméthylbutane.

t° C	L cal./g.	t° C	L cal./g.
0	81,1	30	75,7
10	79,3	40	74,7
20	77,2		

III. — Ether isopropylique.

Chaleurs latentes de vaporisation de l'éther isopropylique.

t° C	L cal./g.	t° C	L cal./g.
20	74,7	50	70,7
30	73,7	60	68,8
40	72,8		

IV. — Formal diéthylique.

Chaleurs latentes de vaporisation du formal diéthylique.

t° C	L cal./g.	t° C	L cal./g.
0	77,0	40	76,1
10	76,8	50	75,4
20	76,7	60	75,1
30	76,5	70	74,6

V. — *Formal diméthylque.*

Chaleurs latentes de vaporisation du formal diméthylque.

$t^{\circ} \text{C}$	L cal. g.	$t^{\circ} \text{C}$	L cal. g.
0	94,3	20	91,8
10	92,8	30	88,8

Les chaleurs latentes de vaporisation de ces corps sont représentées par les courbes de la figure 15.

**Vérification de lois
relatives aux chaleurs latentes de vaporisation.**

Deux de ces lois font intervenir les données critiques.

Nous avons trouvé les températures critiques et les pressions critiques :

$$\text{de l'isooctane} \begin{cases} t_c^{\circ} \text{C} = 271,1 \\ p_c = 1\,929 \text{ cm. Hg} \end{cases}$$

$$\text{de l'hexane } n \begin{cases} t_c^{\circ} \text{C} = 234,8 \\ p_c = 2\,275 \text{ cm. Hg} \end{cases}$$

$$\text{et du 2.2.diméthylbutane} \begin{cases} t_c^{\circ} \text{C} = 216 \\ p_c = 2\,281 \text{ cm. Hg} \end{cases}$$

(Ces valeurs sont tirées du catalogue de la Philips Petroleum Company Bartlesville, Oklahoma).

Pour l'eau la température critique est 647°K et la pression critique $217,7 \text{ atm}$.

Quant à l'éther isopropylique nous n'avons trouvé que la température critique 228°C (donnée par M. SERRUYS, *Annales des Mines Mém.*, 1943 [2], 14, 91-101).

Nous avons calculé la pression critique à l'aide de la formule :

$$p_c = \frac{20,8 \text{ } T_c}{V_c - 8}$$

en atm. (*Ind. Eng. Chem.*, 1942 [6], 34, 521), avec pour $V_c = (0,377(P) + 11,0)^{1,25}$.

(P) est le parachor qu'on calcule facilement à l'aide des valeurs suivantes :

$$C = 4,8 \quad H = 17,1 \quad O = 20.$$

Pour l'éther isopropylique $(CH_3)_2 - CH - O - CH - (CH_3)_2$ on a :

$$(P) = 4,8 \times 6 + 17,1 \times 14 + 20 = 288,2$$

d'où :

$$P_c = 2\,040 \text{ cm. Hg.}$$

Pour le formal méthylique et éthylique nous n'avons trouvé aucune donnée. Nous nous sommes servis de la formule précédente pour calculer la pression critique. Nous déterminions la température critique au moyen de la relation :

$$t_c = 180 + 1,75 a - 0,00088 a^2 \text{ en } ^\circ F$$

avec :

$$a = t_{Eb} + (100) (s).$$

s densité spécifique à $60^\circ F$ (Eaton-Porter, *Ind. Eng. Chem.*, 1932, 819).

On trouve de cette façon : pour le formal méthylique :

$$t_c = 242^\circ C \quad P_c = 3\,357 \text{ cm. Hg}$$

et pour le formal éthylique :

$$t_c = 289^\circ C \quad P_c = 2\,480 \text{ cm. Hg.}$$

MÉTHODE DE WATSON [*Ind. Eng. Chem.*, 1931, 23, 360]

Soient ΔS_A et ΔS_B la variation d'entropie molaire de deux substances pendant la vaporisation pour des températures réduites égales τ on a :

$$\frac{\Delta S_A}{\Delta S_B} = K.$$

Si cette loi s'applique il suffit de connaître la courbe $\frac{LM}{T}$ pour une substance de référence A et de déterminer expérimentalement une chaleur latente de vaporisation de B pour avoir toute la courbe $L_B = f(t)$. La température critique de A et de B étant connue.

Pour vérifier cette loi nous prendrons comme corps de référence l'hexane pour les deux hydrocarbures, et l'eau pour l'éther isopropylique et les formals. Nous avons trouvé pour K des valeurs allant de 0,9502 à 1 pour l'isooctane et pour des températures correspondant à celles de nos mesures. Toujours pour ces mêmes températures, le 2.2.diméthylbutane donnait des valeurs de K comprises entre 0,9588

et 0,9432, l'éther isopropylique des valeurs allant de 1,024 à 1,015. Pour le formal méthylique K variait de 0,898 à 0,883 et pour le formal éthylique depuis 0,906 jusqu'à 0,944.

K est constant à 5/100 près pour le formal éthylique et l'isooctane, à 15/1 000 près pour le 2.2.diméthylbutane, à 1/100 près pour l'éther isopropylique et le formal méthylique.

On remarque que les valeurs de K varient régulièrement avec la température. Les valeurs calculées de L seront donc d'autant meilleures que le calcul sera fait pour des températures voisines de la température servant à déterminer K.

RÈGLE DE SCHULZ

[*Ind. Eng. Chem.*, 21, 1929, 557]

Soient T_A et T_B les températures absolues pour lesquelles deux corps A et B ont la même tension de vapeur p , L_A et L_B les chaleurs latentes de vaporisation des corps A et B aux températures T_A et T_B , la courbe $\frac{L_B}{T_B} = \varphi\left(\frac{L_A}{T_A}\right)$ est une droite.

Le corps A est l'hexane n pour les calculs relatifs à l'isooctane et au 2.2.diméthylbutane. Pour l'éther isopropylique et les formals le corps A est l'eau.

Les courbes de la figure 16 montrent qu'on obtient effectivement des droites. Si à l'aide de ces droites on calcule les chaleurs latentes de vaporisation on obtient des valeurs qui diffèrent des valeurs expérimentales de quelques dixièmes de cal./g. Donnons quelques exemples : pour l'isooctane à 30° l'expérience donne $L=68,3$ cal./g., le calcul $L=68,17$ cal./g. Pour le 2.2.diméthylbutane à 40° L expérimental est égal à 74,7 et le calcul donne 74,5. A 20° pour l'éther isopropylique les mesures nous ont fourni 74,7 cal./g., le calcul 75,6 cal./g., les chaleurs latentes de vaporisation à 30° des formals éthylique et méthylique sont respectivement 76,5 cal./g. et 88,8 cal./g., les valeurs calculées sont : 76,4 cal./g. et 89,4 cal./g.

MÉTHODE DE J. H. PERRY, DU PONT DE NEMOURS ET E. R. SMITH

[*Ind. Eng. Chem.*, 1933, 25, 195]

Si T_s et T_Σ sont les températures pour lesquelles deux corps S et Σ ont des chaleurs latentes molaires de vaporisation égales on a entre ces deux températures une relation linéaire :

$$T_s = a + bT_\Sigma.$$

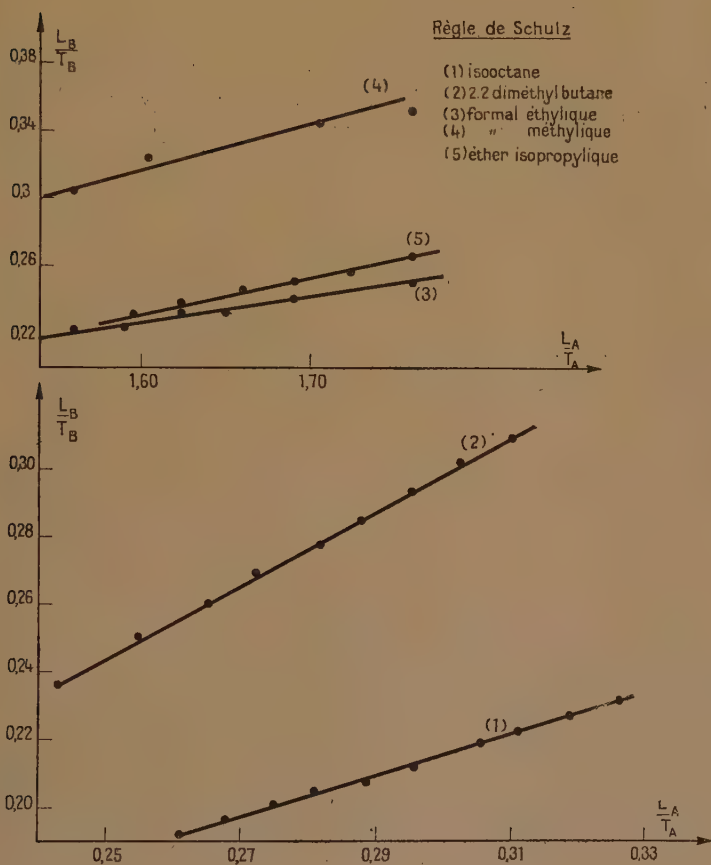


Fig. 16.

Les courbes donnant T_Σ en fonction de T_s sont des courbes très aplaties, qu'on peut assimiler à des droites (fig. 17).

L'utilisation de cette loi donne aussi de très bons résultats. Si on se sert des droites pour calculer les chaleurs latentes de vaporisation on obtient des valeurs qui diffèrent des valeurs expérimentales de quelques dixièmes de cal./g.

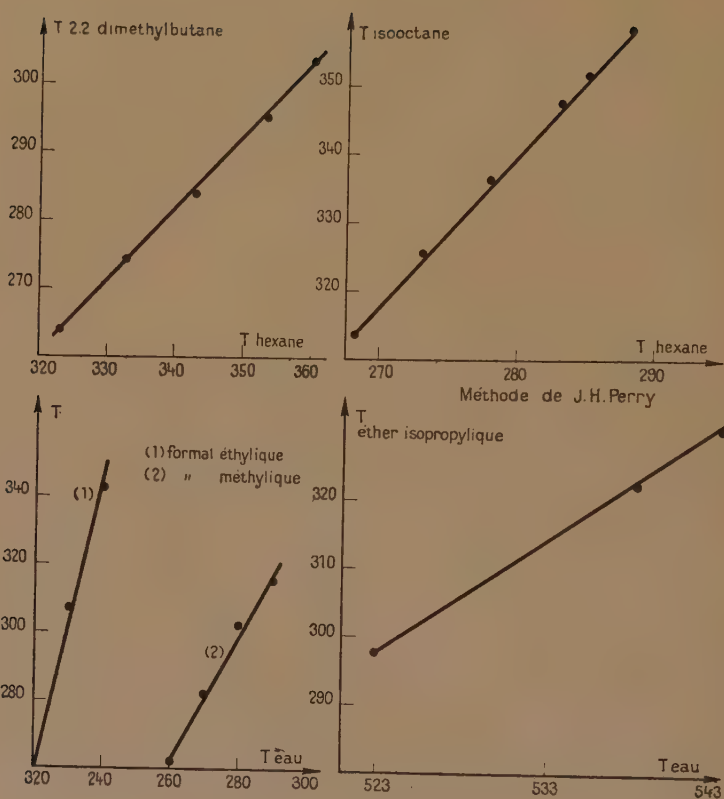


Fig. 17.

MÉTHODE DE J. B. MAXWELL

[*Ind. Eng. Chem.*, 1932, 503]

Le corps de référence choisi est encore l'hexane n pour les hydrocarbures et l'eau pour l'éther isopropylique.

Soit L_6 la chaleur latente molaire de vaporisation de l'hexane à la pression réduite π .

Si L_n est la chaleur latente molaire de vaporisation du carbure étudié prise à la même pression réduite, on a :

$$\frac{L_n}{L_6} = \frac{r}{a_n}$$

le coefficient r est peu différent de 1,

a_n est le coefficient angulaire de la droite de Cox relative au carbure étudié et comparé à l'hexane.

Isooctane. — Le coefficient a_n pour l'isooctane est $\frac{5,75}{6}$.

Calculons à l'aide de cette formule quelques chaleurs latentes de vaporisation de l'isooctane.

L_6	p hexane	p isooctane	L_n calculé	L_n exp.	t° C isooctane
7 553,1 7 198,2	7,54 27,74	6,39 23,52	69,15 65,9	68,2 66,85	29,7 62,6

Le *néohexane* (2.2. diméthylbutane) comparé à l'hexane donne :

$$a_n = \frac{6,65}{6}.$$

L_6	p hexane	p néohexane	t néohexane	L néohexane	L exp.
7 671,2 7 318,6	4,54 18,58	4,55 18,63	— 17,2 11,6	80,47 76,77	83,3 79,1

Pour l'*éther isopropylique*, dont la pression critique est 2040 cm. Hg, le coefficient a_n a pour valeur : 1,3255, le corps de comparaison est l'eau dont la pression critique est 217,7 atm. (16545 cm. Hg).

Les valeurs de L obtenues sont :

Pression réduite	p éther	LM eau	L éther calculé	t° C éther	L exp. éther
0,00649 0,01638	13,24 33,42	9 577,8 9 196,2	70,9 68	22,1 44,6	74,7 71,5

Formal méthyllique (comparé à l'eau). — Le calcul de la pression critique nous a donné $P_c = 3357$ cm. Hg et α le coefficient de la droite de Cox (formal méthyllique comparé à l'eau) égal à 1,4047.

t° C eau	Pression réduite	p formal méthyl.	LM eau	L calculé formal méthyl.	t° C	L. exp. formal méthyl.
110 140	0,00649 0,01638	21,79 54,99	9 577,8 9 196,2	89,7 86,2	10,7 33,3	93 88,3

Formal éthylique (comparé à l'eau). — On a $P_c = 2480$ cm. Hg et $\alpha = 1,2346$.

Pression réduite	p formal éthyl.	LM eau	L calculé formal éthyl.	t° C	L. exp. formal éthyl.
0,00649 0,01638	22,32 53,5	9 577,8 9 196,2	74,6 71,6	52,7 77,1	75,8 73,8

Cette loi qui permet de calculer les chaleurs latentes de vaporisation simplement à partir de données sur les pressions de vapeur donne les chaleurs latentes à 3 ou 4 calories près.

EN RÉSUMÉ : la méthode de Watson donne les chaleurs latentes à 3 ou 4 cal./g. près, elle nécessite la connaissance des températures critiques des corps comparés, et la connaissance d'une chaleur latente de vaporisation à une température donnée pour le corps étudié.

La méthode de Schulz nous a donné les meilleurs résultats avec la méthode de J. H. Perry. Les chaleurs latentes sont obtenues à 2/10 ou 3/10 de cal./g. près.

Elle nécessite la connaissance de deux chaleurs latentes à deux températures données pour le corps étudié et les courbes de tensions de vapeur des deux corps comparés et $L = f(t)$ pour le corps de comparaison.

La méthode de J. H. Perry, E. I. du Pont de Nemours et E. R. Smith nécessite, elle aussi, la connaissance de deux chaleurs latentes de vaporisation pour le corps étudié et la courbe $L = f(t)$ pour le corps de référence.

Elle donne aussi de très bons résultats ; l'erreur absolue ne dépasse pas 2/10 à 3/10 de cal./g.

La méthode de J. B. Maxwell ne nécessite la connaissance d'aucune chaleur latente de vaporisation pour le corps étudié. Seul le coefficient angulaire de la droite de Cox est nécessaire. Elle demande donc la connaissance pour le carbure étudié de trois groupes de valeurs $p=f(t)$.

L'erreur ne dépasse pas 2 cal./g. dans le cas des carbures.

Pour l'éther isopropylique comparé à l'eau, ainsi que pour les formals comparés également à l'eau, les résultats sont à 3 ou 4 cal. près.

REMARQUONS à ce sujet que toutes ces lois ont été établies pour des hydrocarbures comparés à un hydrocarbure. Nous les avons appliquées à l'étherisopropylique et aux formals en les comparant à l'eau. Pour les trois premières lois (qui nécessitent toutes la connaissance d'au moins une chaleur latente de vaporisation du corps étudié) nous avons obtenu une précision identique qu'il s'agisse d'hydrocarbures ou de formol et d'éther. La dernière loi donne des résultats un peu moins bons pour l'éther et les formals que nous avons comparés à l'eau (corps ne présentant pas d'analogies chimiques avec les substances étudiées).

CONCLUSION

Dans ce travail, nous nous sommes proposé de calculer les chaleurs latentes de vaporisation de diverses substances organiques pures liquides à diverses températures, à l'aide de la formule de Clapeyron :

$$L_T = \frac{T}{J} \frac{dp}{dt} (u' - u).$$

Pour les pressions, la précision était limitée par la lecture des températures. Pour des températures voisines de la température ambiante (0° à 40° env.) $\frac{dp}{dt}$ est suffisamment faible pour que les tensions puissent être données à 1/10 de millimètre de mercure près. A des températures plus élevées, la précision est moins bonne, les résultats sont cependant au moins au demi-millimètre de mercure près.

La méthode employée pour les densités de vapeur donnait des résultats à 1/100 près dans les conditions les moins favorables, c'est-à-dire aux basses températures.

Les résultats trouvés pour les densités de vapeur saturante sont supérieurs d'environ 3 à 5 o/o aux valeurs fournies par l'équation d'état des gaz parfaits.

Nous avons alors toutes les données nécessaires pour le *calcul des chaleurs latentes de vaporisation*. Nous avons donné les valeurs de L de 10° en 10° depuis 0° jusqu'au voisinage de la température d'ébullition normale. Pour cet intervalle de température et pour les corps que nous avons étudiés, les valeurs de L sont comprises entre 65 et 95 cal.-g./g.

A l'aide de nos résultats expérimentaux, nous avons vérifié un certain nombre de lois permettant d'obtenir par le calcul soit des tensions de vapeur saturante, soit des chaleurs latentes de vaporisation.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	I
CHAPITRE PREMIER. — <i>Tensions de vapeur</i>	3
Méthode et appareil	4
Thermostat.	7
Cryostat	9
Mesure des pressions	9
Tensions de vapeur du pentane normal	10
Tensions de vapeur du méthylcyclohexane.	11
Tensions de vapeur de l'isooctane.	12
Tensions de vapeur du 2.2.diméthylbutane.	13
Tensions de vapeur de l'oxyde diisopropylique	13
Tensions de vapeur de l'acétal diéthylique	14
Tensions de vapeur de l'acétal diméthylique	15
Tensions de vapeur du formal diméthylique	16
Tensions de vapeur du formal diéthylique	27
Formule d'Antoine	19
Règles des inverses des températures ; règle de Cox	20
Règle de Duhring.	22
Règle de Ramsay Young	24
Résumé.	26
CHAPITRE II. — <i>Densités de vapeur saturante</i>	27
Travaux précédents	27
Essais préliminaires. Méthode hygrométrique.	27
Dispositif employé	28
Préparation des mesures	30
Mesures	30
Corrections	31
Densités liquides.	31
Résultats des mesures	32
Densités de vapeur saturante.	33
Isooctane.	33
2.2.diméthylbutane	33
Ether isopropylique	34

	Pages
Formal diéthylique.	34
Formal diméthylique	34
CHAPITRE III. — <i>Chaleurs latentes de vaporisation</i>	36
Précision des mesures.	37
Résultats obtenus	38
Isooctane	38
2.2.diméthylbutane	39
Ether isopropylique	39
Formal diéthylique.	39
Formal diméthylique	40
Vérification de lois relatives aux chaleurs latentes de vaporisation	40
Méthode de Watson.	41
Règle de Schulz	42
Méthode de J. H. Perry, du Pont de Nemours et E. R. Smith	42
Méthode de J. B. Maxwell	44
Résumé	46
CONCLUSION	47

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Influence des ultra-sons sur les réactions chimiques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 juin 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. SARRAILH.

